

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—15589

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 21 C 3/22  
9/10

識別記号

庁内整理番号  
7921—4L  
7921—4L

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月26日

発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ 機械木材パルプの二段階化学処理方法と機械  
リファイナー木材パルプ

① 特 願 昭58—100106

② 出 願 昭58(1983)6月3日

優先権主張 ③ 1982年6月4日 ④ 米国(US)  
⑤ 385286

⑦ 発 明 者 デビッド・モルソン・マツキー  
カナダ国ブリティッシュ・コロ  
ンビア・ノース・バンクーバー  
・クリスタル・コート686

⑧ 発 明 者 ピーター・ジョイス  
カナダ国ブリティッシュ・コロ  
ンビア・ツアワツセン・アベニ  
ュー6 5344

⑩ 出 願 人 マクミラン・ブローデル・リミ  
テッド  
カナダ国ブリティッシュ・コロ  
ンビア・バンクーバー・ウエス  
ト・ジョージア・ストリート10  
75

⑬ 代 理 人 弁理士 丸山敏之 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

機械木材パルプの二段階化学処理方法と  
機械リファイナー木材パルプ

2. 特許請求の範囲

① 機械リファイナー木材パルプの特性を改善す  
る方法であって、

木材の絶乾重量ベースにて亜硫酸ナトリウム  
が約1～10%の範囲内でpHが約4.5～11  
の範囲内の亜硫酸ナトリウム水溶液を木材粒子  
に加え、

亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を約  
100～160℃の温度範囲に加熱し、その温  
度範囲内で約20秒間乃至10分間木材粒子を  
保持し、

加熱され亜硫酸ナトリウム処理された木材粒  
子を機械木材パルプにリファイナー処理し、

結束繊維束と長繊維材料を高い割合で含有す  
る長繊維分級物と通過分級物とにパルプを分離  
し、

木材の絶乾重量ベースにて亜硫酸ナトリウム  
が約4～50%の範囲内でpHが約4.5～11  
の範囲内の亜硫酸ナトリウム水溶液を長繊維  
分級物に加え、

亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物を  
約100～160℃の温度範囲にて約2～120  
分間蒸解し、

蒸解され亜硫酸ナトリウム処理された長繊維  
分級物をリファイナー処理し、

リファイナー処理された長繊維分級物の少な  
くとも一部と通過分級物の少なくとも一部を再  
結合する、

工程から構成される方法。

② 木材粒子に加えられる亜硫酸ナトリウムの水  
溶液中の亜硫酸ナトリウムは約3～7%の範囲  
内である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

③ 木材粒子に加えられる亜硫酸ナトリウムの水  
溶液のpHは約5.5～9.5の範囲内である特許請  
求の範囲第1項に記載の方法。

④ 亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子は設定

された温度範囲内にて約2～4分間加熱され、保持される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑤ 亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子は約115～155℃の温度範囲内にて加熱される特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑥ 長繊維分級物に加えられる亜硫酸ナトリウムの水溶液中の亜硫酸ナトリウムは約8～18%の範囲内である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑦ 長繊維分級物に加えられる亜硫酸ナトリウムの水溶液のpHは約5.5～9.5の範囲内にある特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑧ 亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物の蒸解時間は約2～30分間である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑨ 亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物の蒸解温度は約130～155℃の範囲内である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑩ 充分な亜硫酸ナトリウムの水溶液を木材粒子に加えて液体／木材の比率を約1／1乃至3／1

亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物を約130～155℃の温度範囲内にて約2～30分間蒸解し、

蒸解され亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物をリファイナー処理し、

リファイナー処理された長繊維分級物の少なくとも一部と通過分級物の少なくとも一部を再結合する、

工程から構成される方法。

⑪ 充分な亜硫酸ナトリウムの水溶液を木材粒子に加えて液体／木材の比率を約2／1乃至3／1の範囲内にする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑫ 亜硫酸ナトリウム処理後でリファイナー処理前の木材粒子の収率は木材粒子の絶乾重量ベースにて約91%以上である特許請求の範囲第1項又は第11項に記載の方法。

⑬ 再結合された機械リファイナー木材パルプの収率は木材粒子の絶乾重量ベースにて90%以上である特許請求の範囲第1項又は第11項に

の範囲内にする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

⑭ 機械リファイナー木材パルプの特性を改善する方法であって

木材の絶乾重量ベースにて亜硫酸ナトリウムが約3～7%の範囲内でpHが約5.5～9.5の範囲内の亜硫酸ナトリウムの水溶液を木材粒子に加え、

亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を約115～155℃の温度範囲内に加熱し、その温度範囲内にて約2～4分間保持し、

加熱され亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を機械木材パルプにリファイナー処理し、

結束繊維束と長繊維材料を高い割合で含有する長繊維分級物と通過分級物とにパルプを分離し、

木材の絶乾重量ベースにて亜硫酸ナトリウムが約8～18%の範囲内でpHが約5.5～9.5の範囲内の亜硫酸ナトリウムの水溶液を長繊維分級物に加え、

記載の方法。

⑮ 亜硫酸ナトリウム水溶液を加える前の長繊維分級物のパルプコンシステンシーは約10～50%の範囲内である特許請求の範囲第1項又は第11項に記載の方法。

⑯ 木材粒子の水分は約25～60%の範囲内である特許請求の範囲第1項又は第11項に記載の方法。

⑰ 木材粒子を先ず、スクリーブレスにて圧搾し水分を減少せしめた後に亜硫酸ナトリウムの水溶液を加える特許請求の範囲第1項又は第11項に記載の方法。

⑱ 木材粒子を先ず、圧搾して約45～50%の範囲内まで水分を減少せしめ、その後亜硫酸ナトリウムの水溶液を加える特許請求の範囲第1項又は第11項に記載の方法。

⑲ 残存分級物は重量にて機械リファイナー木材パルプ全体の約10～65%を占めている特許請求の範囲第1項又は第11項に記載の方法。

⑳ 残存分級物は重量にて機械リファイナー木材

パルプ全体の約 1 ~ 35 % を占めている特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

④ 木材粒子は木材チップである特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

⑤ 木材粒子は切り刻まれた木材チップである特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

⑥ 木材粒子は削り屑である特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

⑦ 木材粒子はおが屑である特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

⑧ 木材粒子に加えらるる亜硫酸ナトリウムは 3 % 以上である特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

⑨ 木材粒子に加えらるる亜硫酸ナトリウムは 3 % 以上であって、パルプの製紙処理前に再結合された機械リファイナー木材パルプにヒドロ亜硫酸ナトリウムを加えるものである特許請求の範囲第 1 項又は第 11 項に記載の方法。

⑩ 加熱され亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を木材パルプにリファイナー処理し、長繊維

分級物を木材パルプから分離し、第 2 の亜硫酸ナトリウム処理において長繊維分級物を蒸解し、更に長繊維分級物をリファイナー処理する工程から製造され、長繊維分級物から調製された TAPPI ハンドシートの特性はろ水度が約 100 ~ 300 ml、シート密度が約 0.4 ~ 0.55 g/cm<sup>2</sup>、比破裂強さが約 3.2 ~ 4.6 g/cm<sup>2</sup>、裂断長さが約 6,500 ~ 7,800 m および比引裂強さは約 8 ~ 14 mN・cm/g である機械リファイナー木材パルプの長繊維分級物。

⑪ 長繊維分級物は木材パルプの約 10 ~ 65 % である特許請求の範囲第 27 項に記載の長繊維分級物。

⑫ 加熱され亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を木材パルプにリファイナー処理し、木材パルプを長繊維分級物と通過分級物とに分離し、第 2 の亜硫酸ナトリウム処理に於て長繊維分級物を蒸解し、更に長繊維分級物をリファイナー処理し、所定の特性を備える新聞印刷用完成紙料を製造する為に更にリファイナー処理された

長繊維分級物と通過分級物を所定の比率にて結合する工程から作られる、化学パルプを加えることなく新聞印刷用完成紙料用として好適な機械リファイナー木材パルプ。

⑬ 新聞印刷用完成紙料の収率は木材粒子の乾燥重量ベースにて約 90 % 以上である特許請求の範囲第 29 項に記載の機械リファイナー木材パルプ。

⑭ 通過分級物は回転パルプスクリーン中にて Bauer-McNell 分級の 48 メッシュのスクリーンを通過する分級物を表している特許請求の範囲第 29 項に記載の機械リファイナー木材パルプ。

⑮ 通過分級物から作られた TAPPI ハンドシートはろ水度が約 65 ~ 130 ml の範囲内である特許請求の範囲第 31 項に記載の機械リファイナー木材パルプ。

⑯ 新聞印刷用完成紙料を製造するために用いられ長繊維分級物と結合する通過分級物は結合されたパルプの重量の約 50 ~ 85 % の範囲内で

ある特許請求の範囲第 29 項に記載の機械リファイナー木材パルプ。

⑰ 新聞印刷用完成紙料から調製された TAPPI ハンドシートのシート密度は約 0.375 ~ 0.42 g/cm<sup>2</sup> の範囲内である特許請求の範囲第 29 項に記載の機械リファイナー木材パルプ。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は機械的処理によって作られる木材パルプに関する。本発明は、より具体的には機械的処理によって作られた木材パルプの密度、強度及び白色度特性を向上させるための二段階式化学的処理プロセスに関する。

木材パルプには、木材を機械的に碎いて繊維状に形成した機械パルプと、木片を化学的処理によって分解した化学パルプの基本的な 2 種類が存在する。機械パルプは収率が高く化学パルプよりも製造コストは安い、化学パルプは品質面ですぐれている。これまでは機械パルプに一定量の化学パルプを混合させたものを新聞印刷用完成紙料として供給することに満足していた。

ディスク形リファイナーを用いて機械パルプを製造するには、木材チップ・切り刻んだ木材チップ・おがくず等の木材粒子を、一対もしくはそれ以上から構成された反対方向に回転するディスク間に送り込み、このようにして木材粒子を砕き繊維状に形成している。ディスク形リファイナーがオープン排出口式、即ち、大気中に曝されている場合、その製品は「リファイナー機械パルプ」(RMP)と称される。

もしリファイナーに圧力が加えられ、100℃以上の温度にて精砕プロセスが行なわれる場合、その製品は「サーモメカニカルパルプ」(TMP)と称される。本発明はRMP, TMPの両方に適用することが出来る。本明細書中に於てこれらのパルプは集合的にリファイナーパルプ或は機械リファイナー木材パルプと記載している。

リファイナーパルプは化学パルプと比較して、密度、白色度、水切れ率そして強度において不充分である。更に、リファイナーパルプは化学パルプに比べて結束繊維束や繊維組織の管束を高レベ

き程度に達していないからである。現在伐採されている木材は、製品としての紙の白色度に大きく影響するところの腐朽が多量に含まれる傾向にあり、現在紙の白色度を改善する必要が生じている。

水切れ率(drainage rate)とは製紙機械のパルプスラリーから水を取り去ることのできる容易さをいう。水切れ率は製紙機械の運転速度を決めるものであって、水切れ時間、或はより一般的には水度(freeness)で表わされる。パルプの水度と、紙シートの密度と強度とは逆の関係にある。リファイナー処理を更に進めることによって密度と強度は高まり、一方繊維のフィブリル化と小さな繊維断片或は微片の生成によって水度は低下する。製紙機械を効率よく運転するためにはこの水度を一定レベル以上に維持しなければならない。これはパルプに加えられるリファイナー処理のエネルギーを拘束し、更には密度と強度が改善されるのを抑えることになる。リファイナーパルプの性質が軽微な化学的処理、例えば亜硫酸ナトリウムを用いた処理によって改善されうることは

ルに含んでいる。リファイナーパルプのこれらの性質を改善することが長年の課題であった。もしリファイナーパルプが、化学パルプを加えなくてもよい様に改良されれば、新聞印刷用完成紙料は単一成分のパルプから作られることになる。つまり新聞印刷用完成紙料は100%リファイナーパルプから作られ、他のパルプを混合しなくてもよいことになる。

密度(density)は新聞印刷用紙において特に重要な性質である。もし紙の密度が低ければ毛羽立ちや他の印刷上の問題が発生する。更に、紙の密度が低いと一定の直径に作られるべきペーパーロールに寸法不足が生じる。この毛羽立ち(linling)傾向は、シート中に結束繊維束や繊維組織の管束が存在するとひどくなる。

白色度(brightness)も又、新聞印刷用紙において重要な性質である。今日の北アメリカにおける製紙工業においては比較的古くて品質の劣る木材がパルプ製造のために伐採されている。その理由がパルプ製造のために伐採された用地の第2植林した木材はまだ、伐採された木材の用地が伐り尽され、そして伐採すべ

知られている。この種のパルプは一般的に「化学機械パルプ」と呼ばれている。リファイナー処理する前に木材チップを亜硫酸ナトリウムで処理することは、アメリカ特許第4,116,758号と第4,259,148号に開示されており、一方リファイナー処理されたパルプの亜硫酸ナトリウム処理についてはカナダ特許第1,071,805号に開示されている。

マッキー氏とジャクソン氏とによる1981年6月10日出願の同時継続出願第272,291号に於て、亜硫酸ナトリウムを用いて機械パルプの長繊維残存分級物を処理する方法が開示されている。この長繊維残存分級物を処理することによって結束繊維束の数は減少し、残留する結束繊維についても残存物のリファイナー処理工程において特に粉砕されやすくなるのである。この様に、長繊維を処理することは又、長繊維分級物をリファイナー処理する上でエネルギーの削減に寄与し、又機械パルプの引張り強度を向上させることになる。

「長繊維分級物(long fiber fraction)」という用語は一般的には、Bauer-McNeillの分級に基づき48メッシュのスクリーンに残存するパルプの分級物を示しており、これは従来から使用されている用語である。この長繊維分級物には48メッシュよりも粗いスクリーンに残存する分級物も全て含まれる。

亜硫酸ナトリウム処理によってリファイナーパルプの特性は改善するが、少なくともその一部は亜硫酸塩と木材リグニンとの化学反応によるもので、これは一定レベルのスルホン酸塩が木材繊維と結合し繊維の可撓性と結合力が増すためである。と一般的には考えられている。

更に、一次リファイナー処理を行なう前に木材チップ等に、一次リファイナー処理の後にパルプ或はパルプの分級物に、亜硫酸ナトリウム処理を行なうことができることは従来技術から理解される。

しかしながら、木材チップを亜硫酸塩によって前処理することと、その後リファイナー処理さ

れたパルプの全部あるいは一部を亜硫酸塩によって後処理することを組み合わせることが具体的にどんな効果をもたらすかということについてどこにも開示されていない。木材チップ或は他の原材料がすでに亜硫酸ナトリウムで処理されておれば、再び同じ化学薬品でパルプを処理することにはや殆んど利点はないだろうと考えるのは実際もったなことである。

本発明者は一次リファイナー処理前に亜硫酸ナトリウムで木材粒子を前処理し、その後、亜硫酸ナトリウムを用いてパルプ中の長繊維分級物を後処理するという二段階処理が幾つかの重要な利点をもたらすという驚くべき事実を見出した。亜硫酸塩の前処理によって最初リファイナー処理されたパルプ中の長繊維分級物が増加し、強度の向上を助長する。しかし、最初リファイナー処理されたパルプ中の長繊維分級物は通過分級物及び微細分級物に比べてスルホン酸塩の含有が少ないため、更に長繊維分級物について亜硫酸ナトリウム処理することによって分級物のスルホン酸塩の

含有量を増加させるのである。

一次リファイナー処理する前に木材粒子を亜硫酸ナトリウム処理することによって或はリファイナー処理後に長繊維分級物を亜硫酸ナトリウム処理することによって紙シートの密度を大きくすることは知られている。しかし、本発明の二段階処理のごとく、2つの処理を組み合わせることによって、紙シートの密度はこの2つの処理が別々に行われることによって得られるであろう増大の程度よりはるかに大きいことは或るべきことである。

二段階処理によってパルプの白色度は改善される。その上、パルプはヒドロ亜硫酸ナトリウム或は過酸化水素のような白色化試剤を用いた後処理によって白色度を更に増すこともできる。

パルプは、この二段階処理によって、木材粒子の乾き重量ベースにて90%以上の収率で製造することができ、このように製造されたパルプは化学パルプを加えることなく、良質の新聞印刷用完成紙料を提供する。

第一段階で作られる長繊維分級物と、第二段階

において長繊維物に付与される可撓性の割合は化学処理条件とリファイニング処理条件を調整することにより任意に変えることができる。通過分級物と長繊維分級物の比率を変えるためにスクリーン条件を変えることも出来る。これは前記のスクリーンが長繊維分級物を定義する上で完全な分級手段ではないからである。長繊維分級物には常により微細な繊維が存在するであろう。

更に、長繊維分級物と通過分級物とを所定の割合で混合し、所望する特性を備えた新聞印刷用完成紙料を製造することもできる。これは化学パルプを加えることなく、様々なグレードの新聞印刷用紙を製造することのできる新規で、強力でしかもユニークな手段を提供するものである。

木材粒子を亜硫酸ナトリウムで前処理し、その後、長繊維分級物を亜硫酸ナトリウムで処理することによって強度は改善されるが、ろ水度或は水切れ率の低下は実質上、一切生じない。従って亜硫酸ナトリウム処理をしないで得られる強度と略同じ強度のパルプをより少ないリファイナー処理

エネルギーで製造することができる。更にそのようなパルプは実質的により高い水度を備えているため、製紙機械を効率良く運転する上で好ましいことである。リファイナー処理エネルギーの入力を小さくして亜硫酸塩処理を行ない、長繊維分級物の比率を高めたパルプを作ることでもある。

「新聞印刷用完成紙料」という用語は、新聞印刷用紙製造用のペーパーミルに送り込まれるパルプの混合物を表わしている。新聞印刷用完成紙料は、毎分2000フィート(609.6m)以上、より具体的には毎分3000乃至4000フィート(914.4m乃至1219.2m)の範囲内の運転速度で製紙機械を効率良く高速運転することのできる水切り特性と同時に、産業上必要とされる紙シートの密度、不透明度及び印刷適性特性を備えている。新聞印刷用完成紙料は木材の種類に応じて異なり又ペーパーミルに求められる要件に応じて変わる。坪量48.8g/m<sup>2</sup>の製品紙のシート厚さはおおよそ78乃至81ミクロンの範囲が望ましく、パルプTAPPIのハンドシートの密度はおおよそ0.375

理された長繊維分級物の少なくとも一部と通過分級物の少なくとも一部を再結合する工程から構成されている。

本発明は、機械的リファイナー木材パルプの特性を改善する方法を提供するものであって、望ましい実施例において、

木材の絶乾重量ベースでおよそ3%乃至7%の範囲内の亜硫酸ナトリウム水溶液を木材粒子に加え、該水溶液のpHはおおよそ5.5乃至9.5の範囲に調整しており、

おおよそ115°乃至155℃の温度範囲で亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を加熱し、おおよそ2乃至4分間、その温度範囲で木材粒子を保持し、

加熱され亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を機械的木材パルプにリファイナー処理し、

前記パルプを長繊維分級物と通過分級物に分離し、長繊維分級物には結束繊維と長繊維材料を高い割合で含有させており、

木材の絶乾重量ベースでおよそ8%乃至18%の範囲の亜硫酸ナトリウム水溶液を長繊維分級

乃至0.42g/dの範囲にあるのが望ましい。

本発明は、機械リファイナー木材パルプの特性を改善する方法を提供するものであって、pHが約4.5乃至11の範囲内において、木材の絶乾重量ベースで約1%乃至10%の範囲内の亜硫酸ナトリウム水溶液を木材粒子に加え、亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を約100乃至160℃の温度範囲に加熱し且つ約20秒乃至10分間その温度範囲でその木材粒子を保持し、加熱された亜硫酸ナトリウム処理木材粒子を機械的に木材パルプにリファイナー処理し、パルプを長繊維分級物と通過分級物とに分離し、長繊維分級物には結束繊維と長繊維材料を高い比率で含んでおり、pHが約4.5乃至11の範囲内において木材の絶乾重量ベースで約4%乃至50%の範囲内の亜硫酸ナトリウム水溶液を長繊維分級物に加え、亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物を約100乃至160℃の温度範囲で約2乃至120分間蒸解し、蒸解され亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物をリファイナー処理し、リファイナー処

物に加え、該水溶液のpHはおおよそ5.5乃至9.5の範囲に調整しており、

おおよそ130°乃至155℃の温度範囲でおよそ2〜30分間亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物を蒸解し、

蒸解され亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物をリファイナー処理し、

リファイナー処理された長繊維分級物の少なくとも一部と通過分級物の少なくとも一部を再結合する、

工程から構成されている。

木材粒子には木材チップ、寸断された木材チップ、削りくず、おがくず等が含まれる。望ましい実施例において、木材粒子はおおよそ25%乃至60%の範囲の水分を含んでいる。一実施例に於て、先ずスクリーブレスを用いて木材粒子を圧搾し木材粒子の水分を望ましくは約25%乃至50%の範囲内まで減少させ、その後亜硫酸ナトリウム水溶液を加えている。

1つの実施例では、長繊維分級物は機械的リフ

ファイナ－木材パルプ全体の重量のおよそ10%乃至65%、望ましくは約10%乃至35%を占めている。もう1つの実施例に於て、亜硫酸ナトリウムで処理された後でリファイナ－処理される前の木材粒子の収率は、木材粒子の絶乾重量ベースでおよそ91%以上であって、機械的リファイナ－木材パルプの全体での収率は木材粒子の絶乾重量ベースでおよそ90%以上である。

もう1つの実施例に於て、十分な亜硫酸ナトリウム水溶液を木材粒子に加えるには、水/木材の比がおおよそ1/1から3/1、好ましくは2/1から3/1の範囲である。長繊維分級物のパルプはコンシステンシー (consistency) は亜硫酸ナトリウム水溶液を加える前でおおよそ10%~50%の範囲であるのが好ましい。

更にもう1つの実施例に於て、3%以上の亜硫酸ナトリウムを木材粒子に加えることによってリファイナ－木材パルプを製造する工程においては、パルプの製紙工程前にヒドロ亜硫酸ナトリウムを再結合した機械リファイナ－木材パルプに

加えることも出来る。この様にして製造されたペーパは白色度特性が高められている。

本発明の方法の工程において、木材チップ、切り刻んだ木材チップ、削りくず、おがくず等の木材粒子は亜硫酸ナトリウム溶液によって前処理される。亜硫酸ナトリウム水溶液を木材粒子に加えるには、スプレーしたり或は木材粒子を水溶液中に浸漬するのが望ましい。水溶液の濃度は、木材粒子に加えられる亜硫酸ナトリウム量が木材の絶乾重量ベースでおよそ1%乃至10%の範囲となる様にする。好ましい範囲はおおよそ3%乃至7%である。この溶液の濃度は木材粒子上に析出する亜硫酸ナトリウムの量を考慮に入れて決定される。木材粒子として切り刻んだ木材チップ、削りくず、おがくず等の何れも使用することができるけれども、木材チップの場合が多い。亜硫酸ナトリウム溶液のpHはおおよそ4.5乃至11、好ましくはおおよそ5.5乃至9.5の範囲内にあって、亜硫酸ナトリウム溶液を加えた後の液体/木材の比はおおよそ1/1から3/1、好ましくはおおよそ2/1

から3/1の範囲内である。前処理後の木材粒子の収率は木材粒子の絶乾重量ベースで望ましくは91%以上であるべきである。

本発明はまた機械リファイナ－木材パルプの長繊維分級物を提供するものであって、該分級物は加熱され亜硫酸ナトリウム処理された木材粒子を木材パルプにリファイナ－処理し、木材パルプと長繊維分級物を分離し、長繊維分級物を第2の亜硫酸ナトリウム処理にて蒸解し、TAPPIハンドシートの特性でおよそ100乃至300 mlの範囲のろ水度、おおよそ0.4乃至0.55 g/cm<sup>2</sup>の範囲の密度、おおよそ3.2乃至4.6 g/cm<sup>2</sup>の範囲の比破裂強さ、おおよそ6500~7800 mの裂断長、おおよそ4~14 mNm<sup>2</sup>/gの比引裂強さを備えた長繊維分級物にリファイナ－処理する工程から作られる。

望ましい実施例に於て、長繊維分級物は木材パルプのおおよそ10~65%を占めている。本発明は又、化学パルプを加えることなく、新聞印刷用完成紙料として使用するのに適当な機械的リファイナ－木材パルプを提供するものであって、該パ

ルプは加熱され亜硫酸ナトリウム処理木材粒子をリファイナ－処理して木材パルプを形成し、木材パルプを長繊維分級物と通過分級物に分離し、第2の亜硫酸ナトリウムで長繊維分級物を蒸解し、この長繊維分級物を更にリファイナ－処理し、所定の特性を備える新聞印刷用完成紙料を製造するために前記の更にリファイナ－処理された長繊維分級物を所定の比率で結合する、工程によって作られる。

なお、どの実施例においても新聞印刷用完成紙料の収率は木材粒子の絶乾重量ベースでおよそ90%以上である。通過分級物のろ水度はおおよそ65~130 mlの範囲内で新聞印刷用完成紙料を製造するために長繊維分級物と結合させる通過分級物の量は結合パルプの量さの約50%~85%の範囲である。本発明の新聞印刷用完成紙料から作られたTAPPIハンドシートではおおよそ0.375~0.42 g/cm<sup>2</sup>の範囲にあるのが望ましい。

亜硫酸ナトリウム溶液を加える直前の木材チップの水分含有量は25%~60%の範囲にあるの

が好ましい。水分含有量が多ければ、木材粒子が吸収することのできる液体の量は少なくなるためより高い濃度の亜硫酸ナトリウム溶液が必要となる。スプレーによる場合は木材粒子に加えらる全ての亜硫酸ナトリウム溶液を木材表面に残しておくのが望ましい。

亜硫酸ナトリウム溶液を加えた後、チップを蒸気管の中、或は蒸解がまのような圧力容器の中でおよそ100°~160℃好ましくは115°~155℃の温度範囲で加熱する。蒸気管の場合、通常木材チップをおよそ20秒から4分間、管の中に入れその温度範囲で保持する。蒸解がま或は他のタイプの圧力容器を用いる場合、木材チップがその温度範囲で保持される時間は通常、およそ1~10分のオーダーである。

木材粒子が多くの水分を含んでいれば、Pressafiner スクリュープレスの如きプレス機械で先ず木材粒子を圧搾し、木材粒子から空気や木材液及び着色抽出物のような有機物質と共に水分を絞り取ることができる。これによって木材粒子

の水分は一般적으로およそ25%~50%の範囲となる。チップはプレス機械を出ると直ぐ、亜硫酸ナトリウム溶液が吹きつけられるか或は亜硫酸ナトリウム溶液に浸され、次にスクリーコンベアによって蒸気管、蒸解がま等に送られる。プレス機械によって圧搾された後は木材粒子はスポンジの様な作用をして液体を吸収するため、亜硫酸ナトリウムでスプレーした後の製品は、55~70%もの水分を含むことになる。水分がこれより高くなると、蒸解及びリファイナ工程で問題をおこす。木材パルプを調製するにはおがくずが一般的に用いられるが、おがくずには長繊維が少ないためチップや切り刻んだチップを使用する場合のような良質の製品は得られない。

本明細書においては亜硫酸ナトリウムには亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムとの混合物或は亜硫酸水素ナトリウムが含まれる。亜硫酸塩の亜硫酸水素塩に対する割合は溶液のpHに依存する。pH 4.5では亜硫酸水素ナトリウムが100%存在する。このpH以下

では溶液は遊離二酸化硫黄を発生する傾向にあり、環境問題をひきおこす。

更に又、pH値が低いと腐食の問題があり、このため、pH 5.5以下では処理をしないのが望ましい。pH 9.5では亜硫酸ナトリウムが100%となる。pH 9.5以上ではパルプの白色度と収率は低下し、pHが11を超えると低下はひどくなる。従って、軟質木材チップを用いて処理する場合、pHのおよその上限値は11とする。

硫黄は残存分級物を亜硫酸ナトリウムで処理した後、パルプの残存分級物と結合し、スルホン酸塩の形で存在すると考えられており、従って、測定された硫黄含有パーセントに2.5をかけることによってスルホン酸塩の含有パーセントは計算される。

長繊維を分離するにはセントリソーク(Centrisorter)の如き圧力式スクリーンを少なくとも1つ以上用いることによって都合良く行なうことができる。これらスクリーンは、機械パルプの製造において紙シートに毛羽立ちを生じさせ運転能率を低下さ

せる結束繊維束或は繊維束を取り除くのに用いられる。パルプはこのスクリーンによって長繊維或は残存分級物と通過分級物とに分離される。

長繊維の比率についてはスクリーン中の孔或は溝の大きさ、スクリーンを通る圧力差、或は又パルプのコンシステンシーを変えることによって変更することができる。大部分のリファイナパルプに於ては、長繊維分級物はパルプ全体の重量の10%乃至35%を占めている。然し乍ら、本発明にあっては長繊維のことを48メッシュのスクリーンで残存する部分と定義しており、これは又スクリーン条件を変えることによってパルプ全体の約65%まで増やすことができる。この場合、長繊維分級物のおそらく10%ぐらいはスクリーンサイズよりも小さく、それらは長繊維分級物と共に存在することになる。

リファイナ処理前に木材粒子に前処理を行なうことによってパルプ中の長繊維分級物の比率を高めることについては既に知られている。長繊維は更に亜硫酸塩処理を行なうことによって可撓性



が向上し、実質的にシート強度を高めるものであるため、この前処理は潜在的に重要な特性を有した工程である。

木材粒子の亜硫酸ナトリウム処理において、亜硫酸塩は木材中の繊維要素全てに対して同程度に作用するものでないということは知られている。具体的には、パルプ収率が91%以上に調節されている条件においては長繊維材料は短繊維材料よりもスルホン化される程度が小さいことが知られている。木材の種類中の大部分は、長繊維分級物中の長繊維のスルホン酸塩成分が亜硫酸ナトリウムで前処理したリファイナーパルプのスルホン酸塩成分の約半である。長繊維分級物中の長繊維について統いて亜硫酸塩処理することによって長繊維中のスルホン酸塩成分は増加する。

前処理工程と後処理工程に於て、どの程度亜硫酸塩処理を行なうかは所望である。本発明で規定されるよりもpHを高め、蒸解時間を長くし、温度を高くする等の更にきびしい亜硫酸塩処理を行なうことによって強度特性は改善され、パルプ密

度は大きくなるが、一方、収率が減少し白色度が低下する等の望ましくない結果が生じる。

木材粒子の亜硫酸ナトリウム処理とリファイナー処理のエネルギー条件を変化させることによって、長繊維分級物の重量をパルプ全体重量の約10%乃至15%の範囲内に変えることが出来る。長繊維分級物がパルプの65%を占める場合、最終製品のシート密度や厚さが大きく改善され、全体のエネルギー使用量も少なくて済むが化学剤はより多く必要となる。

長繊維分級物の後処理に於て、分級物は先ずプレスを通して水分を少なくせられ、次に亜硫酸ナトリウムの水溶液が長繊維分級物に加えられる。パルプに加えられる亜硫酸ナトリウムは約4%乃至50%の範囲内であって望ましくは8%乃至18%である。パルプのコンシステンシーは約10%乃至50%が望ましく、亜硫酸ナトリウム水溶液のpHは約4.5乃至11の範囲内、望ましくは約5.5乃至9.5の範囲内である。望ましい実施例に於て、亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物

は蒸解がまの中で約130°乃至150℃の温度範囲にて約2乃至30分間蒸解される。然し乍ら、温度範囲は100乃至160℃、保持時間は2乃至12.0分間であれば問題ない。

蒸解後、亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物はプレスを通して液体含有量が下げられ、次に残存分級物用リファイナー、一般的にはディスク型リファイナー中で精砕される。所定のろ水度或は強度を得るためにこのリファイニング工程で必要とするエネルギー量は亜硫酸ナトリウム処理をしていない長繊維分級物に要するエネルギーより少なくて済むが、これは亜硫酸ナトリウム処理された長繊維分級物はより高い可撓性を備えるからである。リファイナー処理された長繊維分級物はスクリーンにかけられ、分級物の重量の約10%は残存し、蒸解がまを出ていく分級物に戻され焼成処理することができる。

長繊維分級物パルプはパルプ貯蔵タンクに送られ、通過分級物パルプは分離式貯蔵タンクに貯えられる。特定の製紙機械に対しては新聞印刷用紙

として要求される特性及び製紙ミルの作業条件に応じて通過分級物と長繊維分級物を所定の比率に組合せた新聞印刷用完成紙料を調製することができる。例えば、1台のミルに2台の機械を配備し、通過分級物と長繊維分級物の比率を変えた完成紙料を供給することによって全ての分級物を使い尽くすことも出来る。もし長繊維分級物を充分に利用できない場合には化学パルプを少量加えることによって少なくとも1台以上の機械を稼働させることが出来る。長繊維分級物と結合する通過分級物の重量は再結合したパルプの重量の約50%乃至75%の範囲内にあることが望ましい。

新聞印刷用通過分級物のろ水度の代表的数値は約65乃至130 ml Csfである。化学処理及びリファイナー処理後における長繊維分級物は、成大約1%の破片(debris)レベルで約100乃至300 ml Csfの範囲内にあることが望ましい。長繊維分級物から作られたTAPPIハンドシートの特性は、密度が約0.4乃至0.55 g/d、比破裂強さが約3.2乃至4.6 kPa·m/g、破裂長さが約6500

乃至7800m、比引裂強さが約8乃至14mN・m/gの範囲内である。

TAPPI ハンドシートの密度は実際にペーパーで製造される紙シートの密度よりも小さい。ハンドシートの密度は代表的な標準器を用いて測定しても微小な変動は生じるが、新聞印刷用完成紙料として製紙機械の仕様には適合するものである。出来上り紙シートの厚さは厚さ仕様と呼ばれる重要な特性であるが、ハンドシートの密度に変動があっても望ましい範囲内に厚さを維持することができる。然し乍ら、密度の数値が製紙機械の設定範囲から外れると厚さは仕様に適合することが出来なくなる。厚さを仕様に適合させようとするシート強度が低下する等の問題が生じる。

通過分級物と長繊維分級物を全て用いると再結合されたパルプの全収率は木材粒子の絶乾重量で90%を下回らない。1つの実施例に於て、再結合されたパルプのスルホン酸塩含有量は約0.6%以上であり、望ましくはパルプの絶乾重量ベースで約0.8%以上である。スルホン酸塩含有量の望

高められる。本発明の再結合パルプにヒドロ亜硫酸ナトリウム処理することによって、処理をしないリファイナールパルプと略同じ白色度を得られることは知られている。

#### 実施例 1

約50%の水分を含む軟質チップを蒸気管中にて130℃、約2分間処理し、次に圧力式ディスクリファイナーで精砕した後オープン排出式ディスク型リファイナーにて精砕する。

#### 実施例 2

約50%の水分を含む軟材チップをプレス機に通し、通過後、pH 6の亜硫酸ナトリウムでスプレーして木材に5%の亜硫酸ナトリウムを加える。処理後の木材チップは130℃の蒸気管中にて2分間蒸熟し、次に圧力式ディスクリファイナーで精砕した後、オープン排出式ディスク型リファイナーにて精砕する。

#### 実施例 3

約50%の水分を含む軟材チップをプレス機に通し、該プレス機を通過後、pH 6の亜硫酸ナト

ましい下限値はある程度までパルプ化される木材の種類に応じて決められる。上記スルホン酸塩含有量は北アメリカの西海岸産のヘイツガ(hemlock)パルサムモミ(balsam fir)に適用されるものである。

スルホン酸塩処理された長繊維分級物の特性は通過分級物の特性を補うものである。即ち、長繊維分級物は大きい密度、高い強度、高いろ水度を備えており、一方、通過分級物は不透明度が高く白色度に優れ、印刷適性に優れているからである。従って通過分級物と再結合させる長繊維分級物の比率を変えることによって製品ペーパーのグレードを変更することは可能である。

紙シートの白色度を改善する必要性はしばしば生じるが、これは製紙機械上でパルプが紙に形成される前に白色剤を加えればよい。二段階式の亜硫酸塩処理工程そのものによってパルプの白色度は実質的に高められるが、この白色度が高められたパルプをヒドロ亜硫酸ナトリウム又は過酸化水素等の試剤で処理することによって白色度は更に

リウムでスプレーして木材に5%の亜硫酸ナトリウムを加える。処理後の木材チップは130℃の蒸気管中で2分間蒸熟し、次に圧力式ディスク型リファイナーで精砕した後、オープン排出式ディスク型リファイナーにて精砕する。得られたパルプはセントリゾータ式スクリーンによって15%の長繊維分級物がふるい分けられる。長繊維分級物は更に精砕し、スクリーンを通過した分級物と再結合させる。

#### 実施例 4

約50%の水分を含む軟材チップをプレス機に通し、該プレス機を通過後、pH 6の亜硫酸ナトリウムでスプレーして木材に5%の亜硫酸ナトリウムを加える。処理後の木材チップは130℃の蒸気管中で2分間蒸熟し、次に圧力式ディスク型リファイナーで精砕した後オープン排出式ディスク型リファイナーにて精砕する。得られたパルプはセントリゾータ式スクリーンによって15%の長繊維分級物がふるい分けられる。長繊維分級物は更にpH 9.5の亜硫酸ナトリウムを用いてスプ

第 I 表

レー処理することによって、12%の亜硫酸ナトリウムが長繊維分級物に加えられる。長繊維分級物は次に145℃で20分間蒸解する。長繊維分級物は更にリファイナー処理してスクリーンを通過した分級物と再結合させる。

実施例1乃至4に基づいて生成したパルプから作られたTAPPIハンドシートの特性を第I表に示す。

(以下余白)

	亜硫酸ナトリウム処理なし	亜硫酸ナトリウム前処理 長 繊 維 分 級 物		
		処理なし	リファイナー処理	スルホン酸塩処理及びリファイナー処理
実施例 No	1	2	3	4
スルホン酸塩%	—	0.95	0.91	1.01
収 率 %	97	96	96	96
リファイナー処理 エネルギー kWh/t	2240	1912	1883	1825
ろ水度 ml	99	159	163	160
水切れ時間 sec	19	7.2	8.5	9.2
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.346	0.305	0.300	0.333
比破裂強さ kPa·mL/g	1.77	1.59	1.53	1.93
裂断長 m	3590	3640	3220	3860
比引裂強さ mN·mL/g	10.0	9.1	9.6	9.8
白色度 %	49	55	56	55

第1表の結果に示される様に、実施例2と4の亜硫酸ナトリウム処理されたパルプはカナダ標準法に基づくろ水度(Csf)で約160mlまでリファイナー処理されている。このレベルのろ水度に於ては、亜硫酸ナトリウム処理されたパルプはCsfが99mlである実施例1の代表的な市販リファイナーパルプと略同じ強度特性を備えている。亜硫酸塩処理したどのパルプも白色度とろ水度に於ては同じ強度をもつ代表的な市販リファイナーパルプよりも優れている。

第1表に示す実施例に於て、長繊維分級物はパルプ全体の15%を占めている。通過分級物は特に密度が低い。TAPPIハンドシートの密度は完成紙料成分の代数総和、即ちシート密度=通過分級物の%×通過分級物密度+長繊維分級物の%×長繊維分級物密度で与えられるため、通過分級物の密度が仕上りシート密度に大きな影響を与える。

(以下余白)

第 II 表

試 料	亜硫酸塩 処理なし	亜硫酸塩前処理 長 繊 維 分 級 物
		スルホン酸塩処理 及びリファイナー処理
試 料	—	4
ろ水度 ml	113	122
水切れ時間 sec	21.8	23.3
基本特性:		
坪量 g/m <sup>2</sup>	59.2	59.0
厚さ ミクロン	161	142
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.368	0.416
光学特性:		
白色度 %	39.6	47.8
不透明度 %	98.5	94.6
散乱係数 cd/g	591	515
吸収係数 cd/g	132	66

第II表は市販リファイナールパルプと本発明の結合パルプについてより特徴的な密度比較したものを示している。

#### 実施例 5

約52%の水分を含む軟材チップを130℃の蒸気管中にて2分間処理し、次に圧力式ディスクリファイナーで精砕した後、オープン排出式ディスクリファイナーにて精砕する。得られたパルプはフーバ(Hooper)式圧力スクリーンによって40%の長繊維分級物をふるい分けし、長繊維分級物は次にCsfが100乃至200mlの範囲内の種々のろ水度までリファイナー処理する。

#### 実施例 6

約52%の水分を含む軟材チップをプレス機械に通し、該プレス機械を通過後、pHが約11の亜硫酸ナトリウム溶液中に浸漬して木材に7.8%亜硫酸ナトリウムを加える。処理後の木材チップは130℃の蒸気管中にて2分間蒸熱し、圧力式ディスクリファイナーで精砕した後オープン排出式ディスクリファイナーにて精砕する。得られ

て通し、該プレス機械を通過後、pHが約11の亜硫酸ナトリウム溶液中に浸漬して木材に7.8%亜硫酸ナトリウムを加える。処理後の木材チップは130℃の蒸気管中で2分間蒸熱し、圧力式ディスクリファイナーで精砕した後、オープン排出式リファイナーにて精砕する。得られたパルプはフーバ式圧力スクリーンによってふるい分けられ、長繊維分級物32%を生ぜしめる。長繊維分級物はpH9.5の亜硫酸ナトリウム溶液で更に処理され、12%亜硫酸ナトリウムが長繊維分級物に加えられる。長繊維分級物は145℃にて20分間蒸解し、残存分級物用リファイナーの中でCsf100乃至200mlの範囲内のろ水度にリファイナー処理する。

シート密度に対する処理の効果を調べるためにベーパーハンドシートをTAPPI試験法T2050m-81に基づき実施例5乃至8の長繊維分級物から調製した。ハンドシートはTAPPIスタンダードT2200s-71に基づいて試験した。シート密度への影響を調べるために長繊維分級物を選択し

特開昭59-15589(12)

たパルプはフーバ式圧力スクリーンによって32%の長繊維分級物にふるい分ける。長繊維分級物は残存分級物用リファイナーの中でCsfが100乃至200mlの範囲内の種々のろ水度まで更にリファイナー処理する。

#### 実施例 7

約52%の水分を含む軟材チップを130℃の蒸気管中にて2分間処理し、圧力式ディスクリファイナーで精砕した後オープン排出式リファイナーにて精砕する。得られたパルプはフーバ式圧力スクリーンによってふるい分けられ、長繊維分級物40%を生ぜしめる。長繊維分級物はpH9.5の亜硫酸ナトリウム溶液でスプレー処理され、12%亜硫酸ナトリウムが長繊維分級物に加えられる。長繊維分級物は145℃にて20分間蒸解し、残存分級物用リファイナーの中でCsf100乃至200mlの範囲内のろ水度にリファイナー処理する。

#### 実施例 8

約52%の水分を含む軟材チップをプレス機械

ているが、それは長繊維分級物に含まれる長繊維がリファイナールパルプの密度を低くする第Iの原因であることが知られており、更に長繊維分級物だけを用いると一定のろ水度に於けるパルプ間のシート密度を極く簡単に比較できるためでもある。

第III表に試験結果が示されており、Csfろ水度100、150及び200mlに対する様々なベーパーシート密度が示されている。第III表に於て、括弧内の数字は実施例5の化学処理しない残存分級物の密度に対して増加したシート密度の割合(%)を示している。チップ(実施例6)の亜硫酸塩前処理によって約6%密度が増加し、長繊維分級物(実施例7)の亜硫酸塩後処理によって約14%密度が増加しているのがわかる。然し乍ら、実施例8に示される様に前処理と後処理を組合せることによって密度の増加は約27%にもなり、これは別個に処理して得られる密度の合計増加量よりも実質的に高いことになる。

第 III 表

実施例 No.	ベーパーシート密度 g/cm <sup>2</sup>			
	5	6	7	8
長繊維分級物 %	40	32	40	32
亜硫酸塩処理	—	チップ	残存分級物	チップ+ 残存分級物
Csf 100ml	0.377	0.404(7)	0.432(5)	0.477(7)
150ml	0.347	0.369(6)	0.396(4)	0.444(2)
200ml	0.328	0.345(5)	0.374(4)	0.418(7)

## 実施例 9

ヒドロ亜硫酸ナトリウムがリファイナーパルプの白色度に及ぼす効果を調べるために、木材チップに加えられる亜硫酸ナトリウムの割合を種々変えて調製したリファイナーパルプについて試験を行なった。軟材チップは何れも溶液の PH が 6 の 3 % 亜硫酸ナトリウムと 7 % 亜硫酸ナトリウムで処理した。

処理後のチップは 135℃ に加熱し、その温度

で 2 分間保持し、次に圧力式ディスクリファイナーで精砕した。得られたパルプは 1 % ヒドロ亜硫酸ナトリウムを用いパルプコンシステンシー 4 % で 50℃、60 分間処理した。結果については、木材チップを亜硫酸塩処理しないリファイナーパルプに対するデータと併せて第 IV 表に示す。

試験結果より、ヒドロ亜硫酸ナトリウム処理によって白色度は約 6 % 向上するのが認められる。これは木材チップに対する最初の亜硫酸塩処理によって得られる白色度とは関係なく向上する。木材チップに 7 % 亜硫酸ナトリウムを加えると白色度は 11 % 向上し更にヒドロ亜硫酸ナトリウム処理することによって更に 5 % 向上する。

(以下余白)

第 IV 表

	チップに加えられる亜硫酸ナトリウム %		
	0	3	7
白色度 % Elrepho:			
初期のパルプ	44.1	51.9	55.1
亜硫酸ナトリウムによる増加	—	7.8	11.0
1 % ヒドロ亜硫酸ナトリウム処理	50.0	59.0	60.2
ヒドロ亜硫酸ナトリウム処理による増加	5.9	7.1	5.1
処理なしの木材チップに対する全増加	5.9	14.9	16.1

## 実施例 10

約 52 % の水分を含む軟材チップをプレス機械に通し、該プレス機械を通過後、PH が約 11 の亜硫酸ナトリウムの溶液中に浸漬して木材に 7.8 % 亜硫酸ナトリウムを加える。処理後のチップは 130℃ の蒸気管中で 2 分間蒸熱し、圧力式ディスクリファイナーで精砕した後、オープン排出式



リファイナーにて精砕する。得られたパルプはフォーバ式圧力スクリーンによってふるい分けられ、長繊維分級物 32 % が生じる。長繊維分級物は PH 9.5 の亜硫酸ナトリウム溶液で更にスプレー処理され、12 % 亜硫酸ナトリウムが長繊維分級物に加えられる。長繊維分級物を 145℃ にて 20 分間蒸解し、177 ml Csf までリファイナー処理し通過分級物と再結合させる。再結合したパルプ全体の特性は第 V 表に示しており、代表的な市販の新聞印刷用完成紙料と比較している。なお、市販の新聞印刷用完成紙料は 53 % の碎木、25 % の TMP 及び 22 % の半さしクラフト化学繊維から構成されている。略同じ程度のろ水度の場合、本発明の 2 段階工程に基づいて製造されたパルプの密度と強度特性は市販の完成紙料より優れている。

(以下余白)

第 V 表

	二段階工程で製造されたパルプ	市販の新聞印刷用完成紙料
C s f , ml	130	136
密度 $g/cm^3$	0.386	0.378
裂断長 m	4170	3505
比破裂強さ $kPa \cdot m/g$	2.07	1.99
引張エネルギー 吸水度 $mJ/g$	510	507

出願人 マクミラン ブローデル リミテッド

代理人 弁理士 丸 山 敏 之 代理人 弁理士 丸 山 喜 三 造 代理人 弁理士 丸 山 信 子 